

УДК 633.791:663.423:664

Р.І. Рудик,
кандидат сільсько-
господарських наук

О.В. Свірчевська,
А.С. Власенко

*Інститут сільського
господарства Полісся НААН*

ДИНАМІКА НАКОПИЧЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ШИШКАХ ХМЕЛЮ СОРТУ РУСЛАН

У статті викладено результати досліджень накопичення біологічно активних речовин у процесі формування і дозрівання шишок хмелю сорту Руслан. Встановлено, що кількість загальних смол, α - й β -кислот, ксантогумолу, ефірної олії та величина гіркоти були максимальними у фазі повної технічної стиглості, в той час як фенольних сполук на початку формування шишок хмелю.

Ключові слова: гіркі речовини, α - й β -кислоти, ксантогумол, поліфеноли, ефірна олія.

До основних біологічно активних речовин хмелю, які визначають пивоварну та фармакологічну цінність шишок хмелю відносять гіркі речовини і насамперед α - й β -кислоти, ефірну олію та поліфенольні сполуки. Перелічені біологічно активні речовини є найбільш важливими сполуками хмелю, вміст яких має істотне значення у виробництві пива та виготовленні лікувальних засобів із хмелю і їх застосування у науково-практичній медицині. Сьогодні відомо, що до гірких речовин хмелю, які не виявлені в жодній іншій рослині, належить близько 100 сполук, у ефірній олії — 320 компонентів і більше 70 фенольних сполук. Завдяки цим речовинам хміль є унікальною і незамінною сировиною при виготовленні пива. Ці сполуки надають напою характерного специфічного гіркого смаку й аромату, приймають участь в освітленні й утворенні піни, підвищують його біологічну стійкість під час тривалого зберігання, а також визначають його фізіологічне значення для організму людини [1, 3, 8].

У 2000 р. встановлено, що α - й β -кислоти мають властивість поглинати вільні радикали. Вільні радикали в організмі сприяють знешкодженню імунної системи, прискоренню процесів старіння організму, підвищують ризик серцево-судинних захворювань та виникнення раку. Так, у 1993 році з'явилось повідомлення, що речовини, які містяться в шишках хмелю, пригнічують розвиток раку, особливо колупулону (складова сполука β -кислот). Компоненти α - та β -кислот мають великий антиокислювальний потенціал і тим самим перехоплюють вільні радикали в клітині, які порушують структуру ДНК. Встановлено, що гіркі кислоти ефективні при лікуванні лейкемії [3].

Поліфенольні сполуки хмелю відносяться, в основному, до флавоноїдів ($C_6-C_3-C_6$)

і представлені лейкоантоціанами, катехінами, флавонолглікозидами, речовинами типу хлорогенової кислоти і фенолкарбоновими кислотами. Основною групою поліфенолів хмелю є проантоціанідини (димери лейкоантоціанідинів і катехинів). Найкращу оцінку має пиво, виготовлене із хмелю з вмістом не менше 4,5% поліфенольних речовин.

З 1990 р. вчені світу приділяють велику увагу пренілфлавоноїдам хмелю, які мають досить великий лікувальний потенціал і накопичуються в лупуліні. Відомо, що до пренілфлавоноїдів хмелю належить понад 20 сполук, але в найбільшій кількості міститься ксантогумол, 6-пренілнарінгенін, 8-пренілнарінгенін, 6-геранілнарінгенін, дисметілксантогумол, дегідроциклоксантогумол та інші. Серед названих пренілфлавоноїдів найбільшого значення має ксантогумол, наявність якого в хмелі було встановлено в 1967 році. Хоча ксантогумол раніше відносили до гірких речовин (фракція твердих смол), проте ця сполука належить до флавоноїдів [2, 3, 8].

За останні 10 років проводяться досить інтенсивні наукові дослідження лікувальної дії ксантогумолу в усьому світі. Одержані експериментальні дані відносно лікувальної дії ксантогумолу свідчать про те, що він досить ефективний проти грибів, стафілококів, стрептококів, вірусів герпесу і гепатиту, має протиракові властивості. Про антиканцерогенну дію ксантогумолу вперше було повідомлено в березні 1998 р. на конференції Американського товариства токсикології в Сіетлі дослідниками Орегонського університету. Було досліджено, що ксантогумол може знешкоджувати канцерогенні сполуки шляхом блокування окремих негативних ферментних систем (Цитохром Р450).

Встановлено, що кількісний вміст і якісний склад гірких речовин, ефірної олії та фе-

нольних сполук в шишках хмелю залежить від селекційного сорту, погодних умов в період формування та досягання шишок, норм внесення мінеральних добрив, і особливо азотних, та строків збирання [1, 2].

Дослідження оптимальних строків збирання сортів хмелю відображено у роботах В.М. Бондаренка [5], І.М. Голубинського, Л.Г. Щербини [4], І.Г. Рейтмана, які вивчали встановлення строків збирання вітчизняних сортів хмелю.

М.І. Ляшенко [1, 2, 6, 7], вивчаючи зміни в період росту і розвитку шишок окремих фракцій гірких речовин, загальної кількості поліфенолів і ефірної олії дослідив, що оптимальні строки збирання потрібно встановлювати у період накопичення максимальної кількості найбільш цінних компонентів та враховувати сортові особливості. Проте слід відмітити, що дослідження в цих роботах проводили несучасними методами аналізу складу гірких речовин, поліфенолів та ефірної олії. У зв'язку з цим для вивчення динаміки накопичення окремих компонентів гірких речовин, ефірної олії та фенольних сполук у процесі формування та дозрівання шишок хмелю з метою одержання урожаю з максимальним вмістом найбільш цінних їх компонентів можливе при застосуванні сучасних методів дослідження (високоєфективної рідинної хроматографії та капілярної газової хроматографії).

Матеріали та методика досліджень. Дослідження проводили на хмільнику сорту Руслан в Інституті сільського господарства Полісся. З початку формування і до повної технічної стиглості шишок через кожні 5 днів відбирали середні зразки шишок хмелю з 10–15 рослин на висоті 3–5 м. Маса відібраного зразка становила 1 кг шишок хмелю, які висушували в темному приміщенні. У висушених зразках визначали α -кислоти — кондуктометричним методом, кількість та склад α - і β -кислот методом високоєфективної рідинної хроматографії при 314 нм, загальні смо-

ли і загальні м'які смоли — модифікованим методом Ляшенка, загальну кількість фенольних сполук — методом Фоліна (в модифікації Ляшенка); проантоціанідини — модифікованим методом Ляшенка, Солодюк; ксантогумол — методом високоєфективної рідинної хроматографії; кількість ефірної олії — методом Гінзбурга, а її якісний склад — методом капілярної газової хроматографії [1].

Результати досліджень. Результати досліджень свідчать, що в процесі формування і дозрівання шишок вміст загальних смол, загальних м'яких смол, КПП і величина гіркоти істотно змінюється (табл. 1).

Дані табл. 1 свідчать про те, що максимальний вміст загальних смол, загальних м'яких смол, КПП (кондуктометричний показник гіркоти) та величина гіркоти встановлено в фазі повної технічної стиглості шишок хмелю. За даними показниками якості оптимальним періодом збирання шишок хмелю сорту Руслан є період з 28 серпня по 16 вересня. Для отримання нормованої гіркоти пива слід норму хмелю чи хмельових препаратів вираховувати не за кількістю лише α -кислот, а й за величиною гіркоти, яка враховує не тільки кількість β -кислот, а й кількісний вміст α - і β -м'яких смол згідно формули:

$$\text{Величина гіркоти} = \alpha\text{-кислоти} + \beta\text{-фракція}/3.$$

Більш об'єктивну оцінку пивоварної якості шишок хмелю можна отримати, знаючи кількісний вміст і якісний склад α - та β -кислот, особливо відношення кількості β -кислот до α -кислот та масову частку когумулоу в складі α -кислот, так як ці сполуки є головними показниками пивоварної якості хмелю. Динаміку накопичення α - і β -кислот у процесі формування і дозрівання шишок хмелю сорту Руслан наведено в табл. 2.

Отримані дані свідчать про те, що на початку формування шишок кількість β -кислот перевищує вміст α -кислот, так як раніше проведеними дослідженнями встановлено, що

1. Вплив строків збирання шишок хмелю на кількісний вміст гірких речовин

Дата відбору	Загальні смоли, %	Загальні м'які смоли, %	α - і β -м'які смоли, %	КПП, %	Величина гіркоти, %
9.08	17,8	14,6	5,7	5,4	8,5
19.08	25,5	21,2	8,8	7,1	11,8
28.08	27,0	23,1	10,1	9,2	13,8
2.09	28,9	25,0	11,8	8,6	14,1
16.09	32,6	27,6	13,7	10,2	16,0

2. Динаміка накопичення α - і β -кислот у шишках хмелю

Дата відбору зразків	Вміст у шишках, %		Співвідношення β - та α -кислот	Склад α - та β -кислот, %	
	α -кислот	β -кислот		Когумулон у складі α -кислот	Колупулон у складі β -кислот
9.08	4,4	4,5	1,01	30,3	47,7
14.08	5,8	4,6	0,80	28,7	49,7
19.08	7,2	5,2	0,72	30,3	52,3
23.08	7,1	4,8	0,68	30,2	53,1
28.08	7,7	5,3	0,68	32,0	54,3
2.09	8,1	5,1	0,62	31,9	53,9
6.09	8,6	5,2	0,61	31,4	54,1
16.09	8,7	5,2	0,60	32,4	55,3

вони в лупулінових залозках синтезуються першими серед других компонентів гірких речовин [1, 2]. У зв'язку з цим відношення між кількістю β -кислот до α -кислот набагато вище на початку формування шишок хмелю. У процесі формування і дозрівання шишок хмелю збільшується кількість α -кислот і значно зростає масова частка когумулону в складі α -кислот і колупулону в складі β -кислот. Слід зазначити, що в практиці хмелярства та пивоваріння кондуктометричний показник гіркоти (КПГ) називають α -кислотами, але при кондуктометричному методі визначаються не лише α -кислоти, а й інші компоненти гірких речовин, які взаємодіють із оцтовокислим свинцем. Тому кількість α -кислот у шишках хмелю та хмельових препаратах визначена кондуктометричним методом набагато вища, ніж при аналізі хроматографічними методами, оскільки в цьому випадку визначаються лише α -кислоти.

На початку формування шишок міститься максимальна кількість поліфенолів та мінімальний вміст ефірної олії (табл. 3). Отже, високий вміст поліфенолів спостерігається в тканинах з активним метаболізмом. У фазі повної технічної стиглості шишок кількість

фенольних сполук значно зменшується, що пов'язано з процесами конденсації та полімеризації їх мономерних представників. Кількість проантоціанідинів була максимальною на початку формування шишок (8,0%), а в фазі технічної стиглості лише 3,4%. Максимальний вміст ефірної олії встановлено в фазі повної технічної стиглості і її кількість зросла майже в 9 разів. Сорт Руслан слід віднести до сортів з високим накопиченням ефірної олії в шишках хмелю. Навантаження ефірної олії з розрахунку на 1 г α -кислот у процесі формування і досягання шишок хмелю зростає, а поліфенолів навпаки зменшується.

Проведені дослідження найбільш цінної речовини серед біологічно активних речовин хмелю — ксантогумолу показали, що в процесі формування і дозрівання шишок хмелю його кількість зростає (рис. 1). Максимальну кількість ксантогумолу (0,93%) було встановлено в шишках повної технічної стиглості. Як і гіркі речовини він накопичується в лупулінових залозках. Завдяки тому, що ксантогумол має яскраво-жовте забарвлення тому і лупулін у шишках має лимонно-жовтий колір. Слід відмітити, що в шишках сорту Руслан міститься найбільша кількість ксантогумолу

3. Навантаження ефірної олії та поліфенолів у розрахунку на 1 г α -кислот, залежно від строків збирання шишок хмелю сорту Руслан

Дата відбору зразків	Вміст α -кислот, %	Кількість ефірної олії, мл на 100 г	Навантаження ефірної олії, мг на 1 г α -кислот	Вміст поліфенолів, %	Навантаження ПФ, г на 1 г α -кислот
09.08	5,4	0,3	60	12,4	2,3
14.08	7,5	0,4	50	9,1	1,2
19.08	7,1	0,6	80	6,6	0,9
23.08	7,4	1,2	160	6,2	0,8
28.08	9,2	1,6	170	5,7	0,6
02.09	8,6	2,1	240	6,1	0,7
06.09	8,7	2,3	260	5,7	0,66
16.09	10,2	2,6	250	5,7	0,56

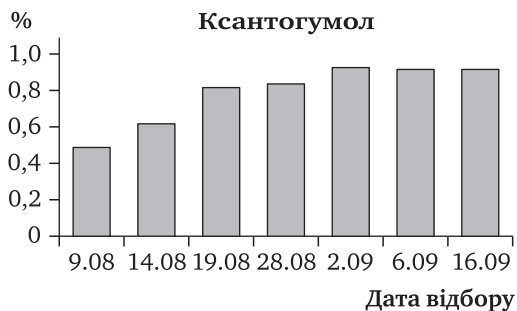


Рис. 1. Динаміка накопичення ксантогумолу в шишках хмелю сорту Руслан

не тільки серед вітчизняних, а й закордонних сортів хмелю.

Одержані експериментальні дані складу ефірної олії свідчать, що кількість монотерпенів і сесквітерпенів значно різняться на початку формування шишок і в кінці їх технічної стиглості. Якщо на початку формування шишок в ефірній олії міститься велика кількість каріофілену, гумулену і селінінів, то в технічно-стиглих зменшується кількість сесквітерпенів і значно зростає процентний вміст мірцену (рис. 2–5). Слід відмітити, що мірцен накопичується досить інтенсивно в той період, коли синтезується основна кількість смол, що пов'язано з тим, що диметилалілпірофосфат є попередником, як при біосинтезі α - і β -кислот, так і мірцену.

Дослідженнями складу ефірної олії встановлено, що кількість гумулену майже в 2 рази вища, ніж каріофілену і α - та β -селінінів (рис. 3–5). На початку формування шишок хмелю на частку гумулену в ефірній олії припадає 39,7%. Характерною особливістю

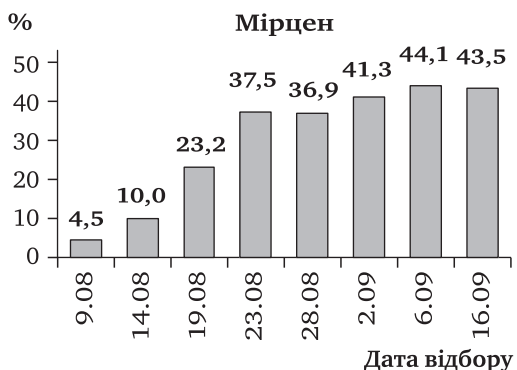


Рис. 2. Динаміка вмісту мірцену в ефірній олії в процесі формування і дозрівання шишок хмелю сорту Руслан

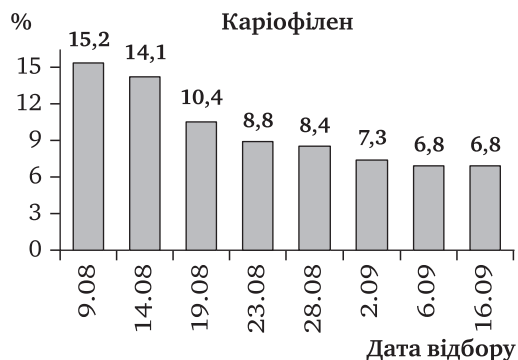


Рис. 3. Динаміка вмісту каріофілену в ефірній олії в процесі формування і дозрівання шишок хмелю сорту Руслан



Рис. 4. Динаміка вмісту гумулену в ефірній олії в процесі формування і дозрівання шишок хмелю сорту Руслан

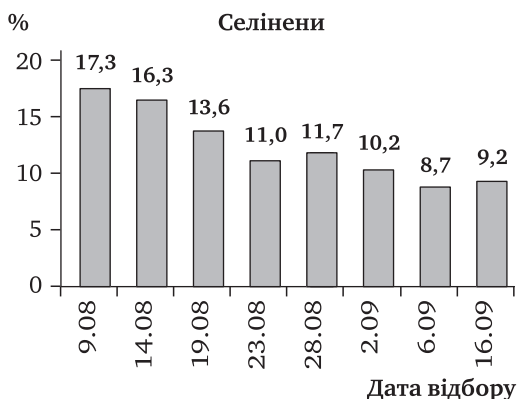


Рис. 5. Динаміка вмісту α - й β -селінінів в ефірній олії в процесі формування і дозрівання шишок хмелю сорту Руслан

Динаміка накопичення біологічно активних речовин у шишках хмелю сорту Руслан

4. Накопичення основних компонентів ефірної олії в процесі формування та дозрівання шишок хмелю сорту Руслан, мг на 100 г

Дата відбору зразків	Склад ефірної олії, мг на 100 г			
	Мірцен	Каріофілен	Гумулен	Селінені
09.08	13,5	45,6	119,1	51,9
14.08	40,0	56,4	145,2	65,2
19.08	139,2	62,4	165,0	81,6
23.08	450,0	105,6	266,4	132,0
06.09	1014,3	156,4	361,1	200,0

сорт Руслан є утворення в шишках великої кількості ксантогумолу та ефірної олії з високим вмістом α - і β -селіненів. Ці показники хімічного складу шишок хмелю є головними при біохімічній ідентифікації селекційного сорту.

Динаміка накопичення в шишках хмелю мірцену, каріофілену, гумулену та селіненів наведена в табл. 4.

Незважаючи на те, що в процесі формування і дозрівання шишок хмелю процентний вміст сесквітерпенів в ефірній олії зменшується (рис.3–5), проте їх кількість в біомасі шишок зростає за рахунок значного збільшення кількості ефірної олії. Так, якщо кількість каріофілену, гумулену і селіненів в шишках хмелю повної технічної стиглості збільшилась у 3–4 рази, то мірцену у 75 разів.

ВИСНОВКИ

В процесі формування і дозрівання шишок хмелю зростає кількість загальних смол, загальних м'яких і α - та β -м'яких смол, α - і β -кислот, масова частка когумолону в складі α -кислот і колулуону в складі β -кислот, ксантогумолу і ефірної олії. Водночас зменшується кількість загальних фенольних сполук, проантоціанідинів і сесквітерпенів у складі ефірної олії. Навантаження кількості поліфенолів з розрахунку на один г α -кислот значно зменшується в технічно стиглих шишках, а ефірної олії навпаки підвищується. Величина відношення кількості β -кислот до α -кислот від формування до технічної стиглості шишок зменшується.

На початку формування шишок у ефірній олії наявні лише сесквітерпени, а монотерпени інтенсивно накопичуються після син-

тезу основної кількості гірких речовин, що пов'язано із загальними попередниками при біосинтезі α - і β -кислот і компонентів ефірної олії. Високий кількісний вміст ксантогумолу та α - і β -селіненів в складі ефірної олії є сортовими ознаками сорту Руслан.

Одержані дані досліджень свідчать про те, що в залежності від використання хмелю в пивоварній чи фармацевтичній промисловості строки збирання шишок хмелю мають бути різними. Для одержання врожаю з високими пивоварними якостями хміль потрібно збирати в фазу повної технічної стиглості, а з високим вмістом ефірної олії в кінці технічної або на початку фізіологічної стиглості. Якщо потрібна хмелесировина із високим вмістом фенольних сполук збирання потрібно проводити при формуванні шишок хмелю.

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Ляшенко Н.И. Биохимия хмеля и хмелепродуктов / Н.И. Ляшенко. — Житомир: Полісся, 2002. — 388 с.
2. Ляшенко Н.И. Физиология и биохимия хмеля / Н.И. Ляшенко, Н.Г. Михайлов, Р.И. Рудык. — Житомир: Полісся, 2004. — 408 с.
3. Ляшенко М.І. Лікувальний потенціал хмелю і пива / М.І. Ляшенко, М.Г. Михайлов // Агропромислове виробництво Полісся. — 2010. — № 3. — С. 50–54.
4. Голубинский И.Н., Щербина Л.Г. Динамика накопления горьких веществ в шишках хмеля в процессе их развития // Докл. АН СССР. — 1949. — Т. 65, № 2. — С. 177–178.
5. Бондаренко В.М. К вопросу содержания горьких веществ в шишках хмеля // Тр. УНІСХ. — 1959. — Вып. 6. — С. 101–104.
6. Ляшенко Н.И. Химический состав шишек хмеля в зависимости от сроков уборки // Хмелеводство. — 1979. — Вып. 1. — С. 47–51.
7. Ляшенко Н.И. Биохимические изменения в шишках хмеля в процессе их формирования и созревания // Прикладная биохимия и микробиология. — 1979. — № 4. — С. 499–503.
8. Ляшенко М.І., Михайлов М., Галак Г., Хоменко Т. Лікувальні властивості хмелю // Харчова і переробна промисловість. — 2002. — № 12. — С. 19–20.